

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-006652

(43)Date of publication of application : 13.01.1998

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 08-185551

(71)Applicant : OSAKA SEALING INSATSU KK

(22)Date of filing : 25.06.1996

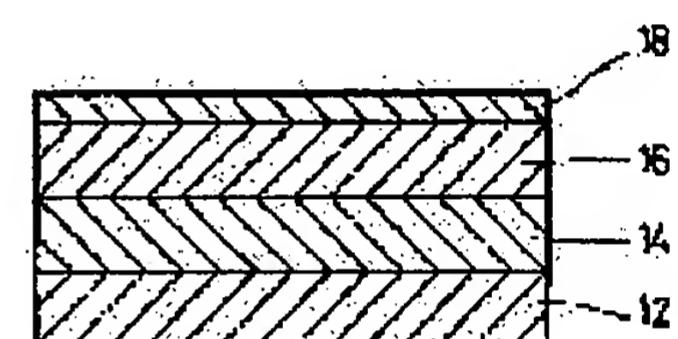
(72)Inventor : YOSHIDA MASAHIKO  
UCHIDA TAIZO

## (54) THERMOSENSITIVE RECORDING SHEET

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thermosensitive recording sheet which has outstanding surface characteristics and preservability, and further, the excellent adhesive properties of a protecting layer.

**SOLUTION:** This thermosensitive recording sheet 10 includes a sheet base material 12, and on one of the main faces of the sheet base material 12, a thermosensitive color developing layer 14 is formed. On the thermosensitive color developing layer 14, an intermediate protecting layer 16 is formed by applying a product obtained by compatibilizing colloidal silica with an acrylic emulsion of the core shell structure to the surface of a thermosensitive color developing layer 14. Further, surface protecting layer 18 is formed on the intermediate protecting layer 16 by applying a solution containing a binder and/or wax to the surface of the intermediate protecting layer 16 and drying the solution.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-6652

(43)公開日 平成10年(1998)1月13日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 41 M 5/26

識別記号

庁内整理番号

F I

B 41 M 5/18

技術表示箇所

101E

E

101D

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全7頁)

(21)出願番号

特願平8-185551

(22)出願日

平成8年(1996)6月25日

(71)出願人 000205306

大阪シーリング印刷株式会社

大阪府大阪市天王寺区小橋町1番25号

(72)発明者 吉田 雅彦

大阪市天王寺区小橋町1番25号 大阪シーリング印刷株式会社内

(72)発明者 内田 泰三

大阪市天王寺区小橋町1番25号 大阪シーリング印刷株式会社内

(74)代理人 弁理士 岡田 全啓

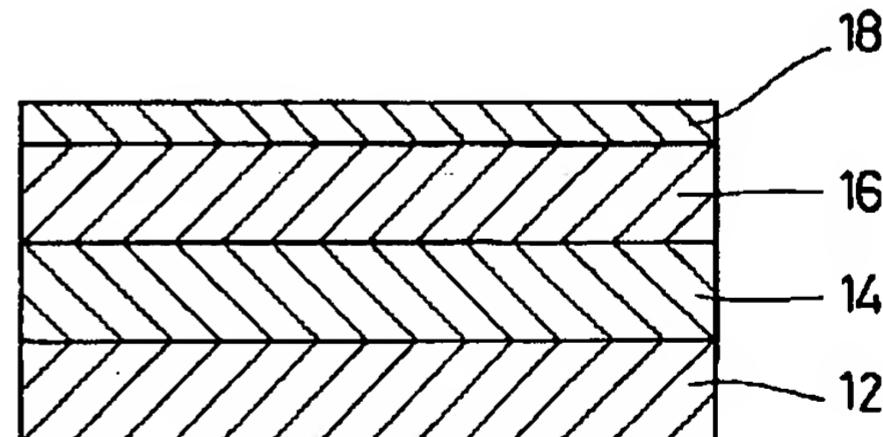
(54)【発明の名称】 感熱記録シート

(57)【要約】

【課題】 表面特性および保存性が良く、しかも、保護層の密着性が良い感熱記録シートを提供する。

【解決手段】 感熱記録シート10は、シート基材12を含む。シート基材12の一方主面には、感熱発色層14が形成される。感熱発色層14上には、中間保護層16が形成される。この中間保護層16は、コアシェル構造のアクリルエマルジョンにコロイダルシリカを相溶させたものを、感熱記録層14上にコーティングして形成される。さらに、中間保護層16上には、表面保護層18が形成される。表面保護層18は、バインダ及び含量及び/又はワックスを含有させた溶液を中間保護層16の表面に塗布して乾燥させることにより形成される。

10



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 シート基材、

前記シート基材上に形成され、加熱することによって発色する感熱記録層、  
前記感熱記録層上に形成され、結着剤を含有する中間保護層、および前記中間保護層上に形成され、結着剤及び顔料及び／又はワックスを含有する表面保護層を含む感熱記録シートであって、

密着性を改良するために前記中間保護層にコロイダルシリカを含有することを特徴とする、感熱記録シート。

【請求項2】 前記結着剤としてアクリルエマルジョンを用いることを特徴とする、請求項1に記載の感熱記録シート。

【請求項3】 前記アクリルエマルジョンとしてコアシェル構造のものを用いることを特徴とする、請求項2に記載の感熱記録シート。

【請求項4】 前記アクリルエマルジョンの架橋剤として炭酸ジルコニウムアンモニウムを用いることを特徴とする、請求項2または請求項3に記載の感熱記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は感熱記録シートに関する、特に、感熱記録層上に多層構造の保護層が設けられた感熱記録シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の感熱記録シートは、たとえば感熱ファクシミリ、感熱プリンタ、自動券売機などにおける記録用として広範に使用されている。このような感熱記録シートには、シート基材の上に感熱記録層を設け、その感熱記録層の上に多層構造の保護層を設けたものがある。たとえば特公平2-2439号には、保護層を2層構造にして、感熱記録層上に設けられる中間保護層としての第1保護層を耐水性および耐溶剤性などの保存性に優れた層とし、その上に設けられる表面保護層としての第2保護層をサーマルヘッドのスティッキング防止、カス付着防止およびサーマルヘッドの磨耗を防止することができる表面特性に優れた層としたものが開示されている。サーマルヘッドと接触する表面保護層にこのような表面特性を付与するためには、従来、表面保護層の結着剤中に顔料及び／又はワックス類を含有させることが行われている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、表面特性を向上させるために表面保護層に顔料及び／又はワックス類を配合すると、表面保護層の密着性が低下するという不都合が生じる。この場合には、感熱記録シートの使用中に表面保護層が剥がれてしまいやすく、サーマルヘッドのスティッキング、カス付着、ヘッド磨耗などが生じやすくなり好ましくない。

【0004】 それゆえに、この発明の主たる目的は、表面特性および保存性が良く、しかも、保護層の密着性が良い感熱記録シートを提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 この発明にかかる感熱記録シートは、シート基材と、シート基材上に形成される感熱記録層と、感熱記録層上に形成され、結着剤を含有する中間保護層と、中間保護層上に形成され、結着剤及び顔料及び／又はワックスを含有する表面保護層とを含む感熱記録シートであって、密着性を改良するために中間保護層にコロイダルシリカを含有することを特徴とする、感熱記録シートである。

【0006】 また、結着剤としてアクリルエマルジョンを用いることが好ましい。さらに、アクリルエマルジョンとしてコアシェル構造のものを用いることが好ましい。また、アクリルエマルジョンの架橋剤として炭酸ジルコニウムアンモニウムを用いることが好ましい。

## 【0007】

【作用】 この発明にかかる感熱記録シートは、中間保護層にコロイダルシリカを含有させることにより、中間保護層と表面保護層および感熱記録層との密着性が向上する。そのため、この発明にかかる感熱記録シートは、表面特性を向上させるために表面保護層に顔料及び／又はワックス類を配合しても、表面保護層の密着性が低下せず、従来のものに比べて表面保護層が剥がれにくい。そのため、この発明にかかる感熱記録シートは、スティッキング防止性、カス付着防止性、ヘッド磨耗防止性などの表面特性に優れる。また、この発明において、結着剤としてアクリルエマルジョンを用い、アクリルエマルジョンを架橋剤で架橋させて表面保護層および中間保護層を形成した場合には、コロイダルシリカを含有させたこととの相乗効果により、表面保護層の密着性がより向上する。特に、アクリルエマルジョンとしてコアシェル構造のものを用いることにより、密着性の良い表面保護層を得ることができる。さらに、架橋剤として炭酸ジルコニウムアンモニウムを用いることにより、密着性の良い表面保護層を得ることができる。さらに、この発明にかかる感熱記録シートは、表面保護層と感熱記録層の間に中間保護層を設けているので、耐溶剤性や耐可塑剤性などの保存性も良い。

## 【0008】

【発明の効果】 この発明によれば、表面特性および保存性が良く、しかも、保護層の密着性が良い感熱記録シートを得ることができる。

【0009】 この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う以下の発明の実施の形態の詳細な説明から一層明らかとなろう。

## 【0010】

【発明の実施の形態】 図1は、この発明にかかる発明の一実施形態を示す断面図解図である。この発明にかかる

感熱記録シート10は、シート状のシート基材12を含む。シート基材12としては、たとえば紙、合成紙、合成樹脂などが選択できる。シート基材12の一方主面には、加熱することによって発色する感熱記録層14が形成される。この感熱記録層14を形成するためには、発色剤、顔色剤および接着剤などを含む溶液をシート基材12の表面に塗布して乾燥させることにより形成される。また、感熱記録層14の材料となる混合物には、必要に応じて顔料、ワックス類、消泡剤などの添加剤、感熱記録層14に任意の着色を行うための顔料や、感熱記録層14の熱に対する感度を高めるための増感剤や、保存性を向上させるための安定剤などを添加してもよい。さらに、感熱記録層14の材料となる混合物には、その混合物中の接着剤を架橋させるための架橋剤や、滑剤などを添加してもよい。

【0011】発色剤としては、公知の無色または淡色のロイコ染料などが用いられ、たとえば、(1) 3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニル-3-インドリル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチル-3-インドリル)フタリド、3, 3-ビス(9-エチル-3-カルバゾリル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(2-フェニル-3-インドリル)-5-ジメチルアミノフタリドなどのトリアリールメタン系化合物；

(2) 4, 4-ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドリンベンジルエーテル、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミンなどのジフェニルメタン系化合物；

(3) ローダミン-β-アニリノラクタム、3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-(β-エトキシエチルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-(γ-クロロプロピルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-エトキシエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フル

オラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(4-アニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオランなどのキサンテン系化合物；

(4) ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルーなどのチアジン系化合物；

10 (5) 3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフート(3-メトキシベンゾ)スピロピランなどのスピロ系化合物；

(6) その他、3, 5', 6-トリス(ジメチルアミノ)-スピロ[9H-フルオレン-9, 1'(3' H)-イソベンゾフラン]-3'-オン、1, 1-ビス[2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)エテニル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロ(3 H)イソベンゾフラン-3-オンなどがあげられ、これらの染料は1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0012】また、顔色剤としては、たとえば、p-オクチルフェノール、p-第三ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-ヒドロキシアセトフェノン、α-ナフトール、β-ナフトール、p-第三オクチルカテコール、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノール-A、1, 1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス

30 (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、2, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス[2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)エトキシ]メタン、4-(4-イソプロポキシベンゼンスルホニル)フェノール、4-ヒドロキシタル酸ジメチル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、3, 5-ジ第三ブチルサリチル酸などのフェノール系；

安息香酸などの有機カルボン酸系；  
サリチル酸亜鉛などの金属系；  
2, 4-ジヒドロキシ-N-2'-メトキシベンズアニリドなどのアニリド誘導体系などの顔色剤があげられ、これらの顔色剤は1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0013】さらに、接着剤としては、たとえば、アク

リルエマルジョン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、でんぶん類、ポリビニルピロリドン、アクリル酸エステル、ポリアクリルアミド重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体あるいはこれらの変性物などが選択できる。

【0014】また、噴料としては、たとえば、水酸化アルミニウム、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、シリカゲル、活性白土、タルク、クレー、カオリナイト、ケイソウ土、炭酸マグネシウム、アルミナ、酸化アルミニウムなど無機噴料や、たとえば、ポリスチレン樹脂粒子、尿素-ホルマリン樹脂粒子、ポリオレフィン粒子などの有機噴料などが選択できる。

【0015】また、増感剤としては、たとえば、酢酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ベヘニン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、サリチル酸ドデシルエステル亜鉛塩、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウムなどの有機酸の金属塩；ステアリン酸アミド、ステアリン酸メチロールアミド、ステアロイル尿素、アセトアニリド、アセトトリル、安息香酸ステアリルアミド、エチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスオクチル酸アミドなどのアミド化合物；1, 2-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)エタン、m-ターフェニル、1, 2-ジフェノキシエタン、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、p-ベンジロキシビフェニル、ジフェニルカーボネート、ビス(4-メチルフェニル)カーボネート、ジベンジルオキザレート、ビス(4-メチルベンジル)オキザレート、ビス(4-クロロベンジル)オキサレート、1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸フェニル、1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸ベンジル、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸フェニル、メチレンジベンゾエート、1, 4-ビス(2-ビニロキシエトキシ)ベンゼン、2-ベンジロキシナフタレン、4-ベンジロキシ安息香酸ベンジル、ジメチルフタレート、テレフタル酸ジベンジル、ジベンゾイルメタン、4-メチルフェノキシ-p-ビフェニルなどがあげられ、これらの増感剤は1種または2種以上を混合して用いることができる。また、保存安定剤としては、たとえば、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4, 4'-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)、2, 2'-チオビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)

ル)、2, 2'-メチレンビス(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)などのヒンダードフェノール化合物、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスフェートなどがあげられ、これらの保存安定剤は1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0016】さらに、感熱記録層14上には、中間保護層16が形成される。中間保護層16は、結着剤を含む。

【0017】中間保護層16の結着剤としては、アクリルエマルジョン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、デンプン、変性デンプン、カゼイン、ゼラチン、にかわ、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、スチレン-無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタンなどの少なくとも一種が使用できる。特に、結着剤としては、アクリルエマルジョンを用いることが好ましく、さらに、アクリルエマルジョンとしてコアシェル構造のものを用いることが好ましい。また、アクリルエマルジョンを架橋させるための架橋剤として炭酸ジルコニウムアンモニウムを用いることが好ましい。

【0018】コアシェル構造のアクリルエマルジョンとは、核粒子としてのシードエマルジョンの存在下に、アクリルアミドを主成分とする単量体成分を共重合させて得られる共重合体エマルジョンである。シードエマルジョンとしては、たとえばアクリルエステル系、スチレン/アクリル酸エステル系、アクリロニトリル系、スチレン-ブタジエン系、アクリロニトリル-ブタジエン系、アクリル酸エステル-ブタジエン系、塩化ビニル系、酢酸ビニル系等の一般的な高分子エマルジョンを用いることができ、それら単独あるいは二種類以上併用して使用することもできる。また、単量体成分中には、必要に応じて、アクリルアミドと共に重合可能な不飽和単量体が含有される。この不飽和単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-アミノエチル、アクリル酸2-(N-メチルアミノ)エチル、アクリル酸2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸グリシジル等のアクリル酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、アクリロニトリル等のニトリル基含有単量体類、アクリル酸、無水マレイン酸、フマール酸、イタコン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル

単量体類、N-メチロールアクリルアミド等のN-置換

不飽和カルボン酸アミド等が選択できる。特にこれらの内でも、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、メチロール基、グリシジル基等の官能基を有する不飽和单量体を用いることが好ましい。このコアシェル構造のアクリルエマルジョンは、上述の材料とともに重合開始剤および連鎖移動剤などを用いて公知の重合技術により製造される。

【0019】このコアシェル構造のアクリルエマルジョンは、中間保護層16および表面保護層18の結着剤として用いることもできる。なお、結着剤としては、アクリルエマルジョン単体でもよいが、必要に応じて上述の公知の結着剤と併用してもよい。また、水溶性あるいは水分散性のエポキシ化合物、メラミン、グリオキザール、ポリアルデヒド、アミノーホルムアルデヒド化合物等やジルコニウム塩などの耐水化剤（架橋剤）と組み合わせて、アクリルエマルジョンを架橋させることができ。この場合には、中間保護層16の耐水性、耐溶剤性などをより向上させることができる。また、必要に応じて消泡剤、分散剤、レベリング剤などを含有させてもよい。

【0020】また、中間保護層16の結着剤中には、密着性を向上させるために、コロイダルシリカが含有される。コロイダルシリカは、水を分散媒とし、無水珪酸の超微粒子を水中に分散させたコロイド溶液であり、乾燥時には乾燥ゲル固体物となるものである。また、コロイダルシリカは、コロイド溶液時には、負に帯電した無定形シリカ粒子が水中に分散してコロイド状をなしているものであり、電荷バランスがくずれて粒子同士が接合した際に増粘、ゲル化、凝集などが起こるものである。コロイダルシリカ中の無水珪酸の粒子径は、10~50nmのものが好ましく、さらに好ましくは、10~20nmのものがよい。また、コロイド溶液時の水中における無水珪酸の含有量は、20~41重量パーセントであることが好ましく、さらに好ましくは、20~21重量パーセントであることが好ましい。また、コロイド溶液をアンモニアで安定化してもよい。このコロイダルシリカは、コロイド溶液において、pH及び電荷の一致するものと相溶させることができる。したがって、コロイダルシリカは、結着剤としてのアクリルエマルジョンに相溶させることができる。この実施形態において、コロイダルシリカの含有量は、結着剤100重量部に対して5~40重量部、好ましくは、25~35重量部である。この発明の中間保護層16は、コアシェル構造のアクリルエマルジョンにコロイダルシリカを相溶させたものを、感熱記録層14上にコーティングし、その後アクリルエマルジョンを架橋させることにより形成される。

【0021】さらに、中間保護層16上には、表面保護層18が形成される。表面保護層18は、結着剤及び顔料及び/又はワックスを含有させた溶液を中間保護層16の表面に塗布して乾燥させることにより形成される。

表面保護層18を形成するための結着剤としては、中間保護層16を形成するための結着剤と同様のものを用いることができ、特に、アクリルエマルジョンを用いることが好ましく、さらに、アクリルエマルジョンとしてコアシェル構造のものを用いることが好ましい。また、アクリルエマルジョンを架橋させるための架橋剤として炭酸ジルコニウムアンモニウムを用いることが好ましい。さらに、スティッキング防止性、カス付着防止性、ヘッド磨耗防止性などの表面特性を向上させるために表面保護層18に含有させる顔料としては、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、カオリン、酸化亜鉛、ケイ酸アルミニウムなどの少なくとも一種が使用できる。また、ワックス類としては、オレイン酸などの脂肪酸、パラフィンワックスなどのポリオレフィン、金属石鹼、その他シリコンオイル、鯨油などの油類などの使用もできる。

### 【0022】

#### 【実施例】

（実施例）水溶性結着剤ポリビニルアルコール5%水溶液100重量部中に、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン7重量部、クレー10重量部およびステアリン酸アミド粉末3重量部を混合し、遠心回転ボールミルで分散してA液をつくった。さらに、水溶性結着剤ポリビニルアルコール5%水溶液100重量部中に、ビスフェノールA7重量部、クレー10重量部およびステアリン酸アミド粉末3重量部を混合し、遠心回転ボールミルで分散してB液をつくった。そして、A液とB液とを1:3の割合で混合攪拌し、感熱記録層を形成するための均一な分散塗料を得た。この分散塗料をワイヤーバーで64g/m<sup>2</sup>の上質紙の一方主面上に乾燥塗布量が8g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、60℃で3分間送風乾燥した。こうして、上質紙上に感熱記録層を形成した。次に、中間保護層を形成するために、コアシェル構造のアクリルエマルジョン66.04重量部中に、炭酸ジルコニウムアンモニウム（第一希元素化学工業製AC-7）3.96重量部と、コロイダルシリカ（日産化学工業製スノーテックスN）30.00重量部とを添加して、ホモミキサーで攪拌して中間保護層用塗料を得た。なお、コロイダルシリカとしてのスノーテックスNは、水中に10~20nmの粒子径の無水珪酸を20~21重量パーセント含有したコロイド溶液であり、アンモニアで安定化されているものである。そして、この中間保護層用塗料を上述の感熱記録層上に、乾燥重量が5g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、60℃で3分間乾燥し、中間保護層を形成した。次に、表面保護層を形成するために、コアシェル構造のアクリルエマルジョン45.11重量部中に、炭酸ジルコニウムアンモニウム（第一希元素化学工業製AC-7）5.89重量部と、炭酸カルシウム（白石工業製BR-15）30.0重量部と、ステアリン酸亜鉛（中京油脂製Z-8-3

6) 15.00重量部とを添加して、ホモミキサーで攪拌して表面保護層用塗料を得た。そして、この表面保護層用塗料を上述の感熱記録層上に、乾燥重量が $5\text{ g/m}^2$ になるように塗布し、60℃で3分間乾燥し、表面保護層を形成した。

【0023】(比較例) 比較例では、中間保護層を形成するために、コアシェル構造のアクリルエマルジョン94.34重量部中に、炭酸ジルコニウムアンモニウム(第一希元素化学工業製AC-7)5.66重量部を添加して、ホモミキサーで攪拌して中間保護層用塗料を得た。そして、この中間保護層用塗料を上述の実施例と同様に形成した感熱記録層上に、乾燥重量が $5\text{ g/m}^2$ になるように塗布し、60℃で3分間乾燥して中間保護層を形成した。さらに、中間保護層の上には、上述の実施例と同様の表面保護層を形成した。

【0024】(評価試験) 上述の実施例および比較例により得られた感熱記録シートを、それぞれ熱傾斜試験機(東洋精機製作所製)を用いて、温度130℃、圧力2kg/cm<sup>2</sup>で1秒間加熱して黒色発色部を形成した。そして、実施例および比較例の感熱記録シートについて、以下の条件で種々の評価試験を行った。評価試験の結果を後記の表1に併せて示す。なお、各評価試験において発色濃度は、マクベス反射濃度計RD-914にて測定した。また、発色濃度の残存率は、試験後の反射濃度を試験前の反射濃度で割ることにより計算した。この残存率が100の場合は感熱記録シートの発色濃度に変化が無いことを示し、100より小さい値の場合には、感熱記録シートの発色濃度が薄くなったことを示し、100より大きい場合には、感熱記録シートの表面の光沢が増したことを示す。

#### 【0025】(1) 密着性試験

感熱記録シートの表面保護層上に黒色インキをオフセッ\*

\*ト印刷し、乾燥させた後、その上にセロハンテープを貼付し、指で数回擦りつけた。そして、その後、セロハンテープを一気に剥がした後のインキの剥離の多少を観察して比較した。

#### (2) 耐水密着性試験

感熱記録シートの表面保護層上に黒色インキをオフセット印刷し、乾燥させた後、感熱記録シートを200ccの水道水中に24hr浸漬した。そして、その後、印刷面を指でこすった後のインキの剥離の多少を観察して比較した。

#### (3) 耐水性試験

感熱記録シートを200ccの水道水中に24hr浸漬した。そして、感熱記録シートの試験前後の黒色発色部の発色濃度を測定し、発色濃度の残存率を算出した。そして、発色濃度の残存率について、実施例と比較例を比較した。また、浸漬後の外観の水ブクレの多少を観察して比較した。

#### (4) 耐食油性試験

感熱記録シートの表面にスポットでサラダオイルを落とした。そして、試験前後の黒色発色部の発色濃度を測定し、発色濃度の残存率を算出した。そして、発色濃度の残存率について、実施例と比較例を比較した。

#### (5) 耐可塑剤性試験

ポリエステルフィルムの上に感熱記録シートを載置し、その上に塩化ビニルラップ(三菱化学製ダイヤラップMSA)を3枚重ねにして、さらにその上から300g/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧しながら、40℃雰囲気中で15hr放置した。その後、試験前後の黒色発色部の発色濃度を測定し、発色濃度の残存率を算出した。そして、発色濃度の残存率について、実施例と比較例を比較した。

#### 【0026】

#### 【表1】

	密着性		保存特性(発色部の反射濃度の残存率: %)			耐水性試験後の外観
	密着性	耐水密着性	耐水性	耐食油	耐可塑剤性	
実施例	良好	良好	70.07	103.73	100.00	良好
比較例	剥がれ多い	剥がれ多い	63.31	106.62	99.27	水ぶくれ多い

【0027】表1から明らかなように、この実施例の感熱記録シートは、中間保護層にコロイダルシリカを含有させることにより、表面保護層に顔料及びワックス類を配合した場合の中間保護層と感熱記録層および表面保護層との密着性が向上する。そのため、感熱記録シートの使用時において、従来のものに比べて表面保護層が剥がれにくく、ステッキング防止性、カス付着防止性、ヘッド磨耗防止性などの表面特性に優れる。また、表1から明らかなように、この実施例の感熱記録シートは、耐

水性、耐食油性、耐可塑剤性にも優れる。

#### 40 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例を示す断面図解図である。

#### 【符号の説明】

- 10 感熱記録シート
- 12 基材
- 14 感熱記録層
- 16 中間保護層
- 18 表面保護層

(7)

特開平10-6652

【図1】

10

